

Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und  
Oxidation bei hohen Temperaturen und Bauteil

5

Die Erfindung betrifft eine Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen gemäss Anspruch 1, wobei das Bauteil insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine ist, ein Bauteil gemäss Anspruch 6 und ein  
10 Verfahren nach Anspruch 7.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine Schutzschicht für ein Bauteil, das aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis besteht.

15

Schutzschichten für metallische Bauteile, die deren Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit erhöhen sollen, sind im Stand der Technik in großer Zahl bekannt. Die meisten dieser Schutzschichten sind unter dem Sammelnamen  
20 MCrAlX bekannt, wobei M für mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel steht und weitere wesentliche Bestandteile Chrom, Aluminium und X = Yttrium, wobei letzteres auch ganz oder teilweise durch ein diesem äquivalentes Element aus der Gruppe umfassend Scandium  
25 und die Elemente der seltenen Erden ersetzt sein kann, sind.

Typische Beschichtungen dieser Art sind aus den US-Patenten 4,005,989 und 4,034,142 bekannt.

30 Aus der EP-A 0 194 392 sind weiterhin zahlreiche spezielle Zusammensetzungen für Schutzschichten des obigen Typs mit Beimischungen weiterer Elemente für verschiedene Anwendungszwecke bekannt. Dabei ist auch das Element Rhenium mit Beimischungen bis 10% Gewichtsanteil neben vielen anderen wahlweise beifügbaren Elementen erwähnt. Wegen wenig spezifizierter  
35 weiter Bereiche für mögliche Beimischungen ist jedoch keine der angegebenen Schutzschichten für besondere Bedingun-

gen qualifiziert, wie sie beispielsweise an Laufschaufeln und Leitschaufeln von Gasturbinen mit hohen Eintrittstemperaturen, die über längere Zeiträume betrieben werden müssen, auftreten.

5

Schutzschichten, die Rhenium enthalten, sind auch aus dem US-Patent 5,154,885, der EP-A 0 412 397, der DE 694 01 260 T2 und der WO 91/02108 A1 bekannt. Die aus diesen Dokumenten insgesamt entnehmbare Offenbarung zur Wirkung von Rhenium ist  
10 vorliegender Offenbarung in vollem Umfang zuzurechnen.

Ebenso offenbart die EP 1 306 454 A1 eine Schutzschicht bestehend aus Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium, Rhenium und Yttrium. Angaben über die Anteile von Nickel und Kobalt sind  
15 nicht vorhanden.

Die US 6,346,134 B1 offenbart eine MCrAlY-Schicht, mit einem Chromgehalt von 20 bis 35 Gew.%, einem Aluminiumgehalt von 5 bis 15 Gew.%, Zugaben von Hafnium,  
20 Rhenium, Lanthan oder Tantal sowie einem hohen Yttriumgehalt von 4 bis 6 Gew.%.

Die US 6,280,857 B1 offenbart eine Hochtemperaturschutzschicht, die die Elemente Kobalt, Chrom  
25 und Aluminium auf Nickelbasis, die optionale Zugabe von Rhenium sowie zwingende Beimengungen von Yttrium und Silizium offenbart.

Ausführungen zum Aufbringen einer Schutzschicht auf ein  
30 thermisch hoch zu belastendes Bauteil einer Gasturbine sind der EP 0 253 754 91 zu entnehmen.

Die Bemühung um die Steigerung der Eintrittstemperaturen sowohl bei stationären Gasturbinen als auch bei Flugtrieb-  
35 werken hat auf dem Fachgebiet der Gasturbinen eine große Bedeutung, da die Eintrittstemperaturen wichtige Bestimmungsgrößen für die mit Gasturbinen erzielbaren thermodyna-

5 mischen Wirkungsgrade sind. Durch den Einsatz speziell entwickelter Legierungen als Grundwerkstoffe für thermisch hoch zu belastende Bauteile wie Leit- und Laufschaufeln, insbesondere durch den Einsatz einkristalliner Superlegierungen, sind Eintrittstemperaturen von deutlich über 1000° C möglich. Inzwischen erlaubt der Stand der Technik Eintrittstemperaturen von 950° C und mehr bei stationären Gasturbinen sowie 1100° C und mehr in Gasturbinen von Flugtriebwerken.

10

Beispiele zum Aufbau einer Turbinenschaufel mit einem einkristallinen Substrat, die seinerseits komplex aufgebaut sein kann, gehen hervor aus der WO 91/01433 Al.

15 Während die physikalische Belastbarkeit der inzwischen entwickelten Grundwerkstoffe für die hoch belasteten Bauteile im Hinblick auf mögliche weitere Steigerungen der Eintrittstemperaturen weitgehend unproblematisch ist, muss zur Erzielung einer hinreichenden Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion auf Schutzschichten zurückgegriffen werden. Neben der  
20 hinreichenden chemischen Beständigkeit einer Schutzschicht unter den Angriffen, die von Rauchgasen bei Temperaturen in der Größenordnung von 1000° C zu erwarten sind, muss eine Schutzschicht auch genügend gute mechanische Eigenschaften, nicht zuletzt im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung  
25 zwischen der Schutzschicht und dem Grundwerkstoff, haben. Insbesondere muss die Schutzschicht hinreichend duktil sein, um eventuellen Verformungen des Grundwerkstoffes folgen zu können und nicht zu reißen, da auf diese Weise Angriffspunkte für Oxidation und Korrosion geschaffen würden. Hierbei kommt  
30 typischerweise das Problem auf, dass eine Erhöhung der Anteile von Elementen wie Aluminium und Chrom, die die Beständigkeit einer Schutzschicht gegen Oxidation und Korrosion verbessern können, zu einer Verschlechterung der Duktilität der Schutzschicht führt, so dass mit einem mechanischen Versagen, insbesondere der Bildung von Rissen, bei einer in  
35 einer Gasturbine üblicherweise auftretenden mechanischen Be-

lastung zu rechnen ist. Beispiele für die Verringerung der Duktilität der Schutzschicht durch die Elemente Chrom und Aluminium sind im Stand der Technik bekannt.

- 5 Aus der WO 01/09403 A1 ist eine Superlegierung für ein Substrat bekannt, die ebenfalls Rhenium enthält. Es wird dort beschrieben, dass die von Rhenium gebildeten intermetallischen Phasen die Langzeitstabilität der Superlegierung reduziert. Dies kann durch Zugabe von Ruthenium verringert werden.  
10

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Schutzschicht anzugeben, die eine gute Hochtemperaturbeständigkeit in Korrosion und Oxidation aufweist, eine gute  
15 Langzeitstabilität aufweist und die außerdem einer mechanischen Beanspruchung, die insbesondere in einer Gasturbine bei einer hohen Temperatur zu erwarten ist, besonders gut angepasst ist.

- 20 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Schutzschicht gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht nach Anspruch 7.

In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen  
25 aufgelistet.

Die in den Unteransprüchen aufgelisteten Maßnahmen können in vorteilhafter Art und Weise miteinander kombiniert werden.

- Der Erfindung liegt u.a. die Erkenntnis zugrunde, dass die  
30 Schutzschicht in der Schicht und in dem Übergangsbereich zwischen Schutzschicht und Grundwerkstoff spröde Chrom-Rhenium-Ausscheidungen zeigt. Diese mit der Zeit und Temperatur im Einsatz sich verstärkt ausbildenden Sprödphasen führen im Betrieb zu stark ausgeprägten Längsrissen in der  
35 Schicht als auch im Interface Schicht-Grundwerkstoff mit anschließender Ablösung der Schicht. Durch die Wechselwirkung mit Kohlenstoff, der aus dem Grundwerkstoff in die Schicht

hineindiffundieren kann oder während einer Wärmebehandlung im Ofen durch die Oberfläche in die Schicht hineindiffundiert, erhöht sich zusätzlich die Sprödigkeit der Cr-Re-Ausscheidungen. Durch eine Oxidation der Chrom-Rhenium-Phasen wird die Triebkraft zur Rissbildung noch verstärkt.

Wichtig ist dabei auch der Einfluss von Kobalt, die thermischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt.

10 Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Bauteil aufzuzeigen, das einen erhöhten Schutz gegen Korrosion und Oxidation aufweist.

Die Aufgabe wird ebenso gelöst durch ein Bauteil gemäß Anspruch 6, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine oder Dampfturbine, das zum Schutz gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen einer Schutzschicht der vorbeschriebenen Art aufweist.

20 Die Erfindung wird im folgenden näher erläutert.

Es zeigen

Figur 1	ein Schichtsystem mit einer Schutzschicht,
Figur 2	Versuchsergebnisse zyklischer Belastungsversuche,
Figur 3	eine Gasturbine,
Figur 4	eine Brennkammer und
Figur 5	eine Turbinenschaufel.

25 Erfindungsgemäß weist eine Schutzschicht 7 (Fig. 1) zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur im wesentlichen folgende Elemente auf (Angabe der Anteile in Gewichtsprozent):

0.5 bis 2 % Rhenium

15 bis 21 % Chrom

24 bis 26 % Kobalt

5 9 bis 11.5% Aluminium

0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden, Rest Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen (NiCoCrAlY).

10 Dabei wird die vorteilhafte Wirkung des Elementes Rhenium ausgenutzt unter Verhinderung der Sprödphasenbildung.

Festzustellen ist, dass die Anteile der einzelnen Elemente besonders abgestimmt sind im Hinblick auf ihre Wirkungen, die  
15 in Zusammenhang mit dem Element Rhenium zu sehen sind. Wenn die Anteile so bemessen sind, dass sich keine Chrom-Rhenium-Ausscheidungen bilden, entstehen vorteilhafterweise keine Sprödphasen während des Einsatzes der Schutzschicht, so dass das Laufzeitverhalten verbessert und verlängert ist.

20 Dies geschieht nicht nur durch einen geringen Chromgehalt, sondern auch, unter Berücksichtigung des Einflusses von Aluminium auf die Phasenbildung, durch genaue Bemessung des Gehalts an Aluminium.

Die Auswahl von 24 bis 26% Kobalt verbessert überraschend  
25 deutlich und überproportional die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Schutzschicht 7.

Bei diesem eng ausgewählten Bereich an Kobalt wird die Entstehung und weitere Bildung der  $\gamma'$  Phase der Legierung besonders gut unterdrückt, die normalerweise zu einem Peak in  
30 dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Legierung führt. Dieser Peak würde ansonsten beim Hochheizen des Bauteils mit der Schutzschicht 7 (Anfahren der Turbine) oder anderen Temperaturschwankungen hohe mechanischen Spannungen (thermal mismatch) zwischen Schutzschicht 7 und Substrat 4  
35 verursachen.

Dies wird durch den erfindungsgemäß ausgewählten Kobaltgehalt zumindest drastisch reduziert.

In Wechselwirkung mit der Reduzierung der Sprödphasen, die sich besonders unter höheren mechanischen Eigenschaften negativ auswirken, wird durch die Verringerung der mechanischen Spannungen durch den ausgewählten Kobalt-Gehalt  
5 die mechanischen Eigenschaften verbessert.

Auch die gewünschte Bildung der  $\beta$ -Phase der Legierung wird durch den erfindungsgemäß ausgewählten Kobaltgehalt besonders gefördert.

10 Günstig ist es dabei den Anteil von Rhenium auf 1 bis 1.8%, den Chromgehalt auf 16 bis 18%, den Aluminiumgehalt auf 9.5 bis 11% und den Yttrium-Gehalt auf 0.3 bis 0.5% festzulegen.

Die Schutzschicht weist bei guter Korrosionsbeständigkeit eine besonders gute Beständigkeit gegen Oxidation auf und  
15 zeichnet sich auch durch besonders gute Duktilitätseigenschaften aus, so dass sie besonders qualifiziert ist für die Anwendung in einer Gasturbine bei einer weiteren Steigerung der Eintrittstemperatur. Während des Betriebs kommt es kaum zu einer Versprödung, da die Schicht kaum Chrom-Rhenium-Aus-  
20 scheidungen aufweist, die im Laufe des Einsatzes verspröden. Die Superlegierung weist keine oder maximal 6vol% Chrom-Rhenium-Ausscheidungen auf.

Besonders günstig ist es dabei den Anteil von Rhenium auf  
25 etwa 1,5%, den Chromgehalt auf etwa 17%, den Aluminiumgehalt auf etwa 10%, den Kobaltgehalt auf etwa 25% und den Yttrium-Gehalt auf etwa 0,3% festzulegen. Gewisse Schwankungen ergeben sich aufgrund großindustrieller Herstellung, so dass auch Yttriumgehalte von 0,2% bis 0,3% bzw. 0,2% bis 0,4%  
30 verwendet werden und ebenfalls gute Eigenschaften zeigen.

Eine ebenso wichtige Rolle spielen die Spurenelemente im zu verspritzenden Pulver, die Ausscheidungen bilden und damit Versprödungen darstellen.

35 Die Pulver werden beispielsweise durch Plasmaspritzen aufgebracht (APS, LPPS, VPS,...). Andere Verfahren sind ebenso denkbar (PVP, CVD,...)

Die Summe der Spurenelemente im Spritzpulver ist in der Summe insbesondere < 0,5% und teilt sich vorteilhafterweise wie folgt auf einige Elemente auf: Kohlenstoff < 250 ppm.,  
5 Sauerstoff < 400 ppm., Stickstoff 100 ppm., Wasserstoff < 50ppm..

Die beschriebene Schutzschicht wirkt auch als Haftvermittlerschicht zu einer Superlegierung.

10

Auf diese Schicht können weitere Schichten, insbesondere keramische Wärmedämmschichten aufgebracht werden.

Bei diesem Bauteil ist die Schutzschicht vorteilhafterweise aufgetragen auf ein Substrat aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis.

15

Als Substrat kommt insbesondere folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

20 0,03 bis 0,05% Kohlenstoff

18 bis 19% Chrom

12 bis 15% Kobalt

3 bis 6% Molybdän

1 bis 1,5% Wolfram

25 2 bis 2,5% Aluminium

3 bis 5% Titan

wahlweise geringe Anteile von Tantal, Niob, Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel

30 Solche Werkstoffe sind als Schmiedelegierungen unter den Bezeichnungen Udimet 520 und Udimet 720 bekannt.

Alternativ kommt für das Substrat des Bauteils folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

35

0,1 bis 0,15 % Kohlenstoff



- |   |    |     |      |             |
|---|----|-----|------|-------------|
|   | 18 | bis | 22   | % Chrom     |
|   | 18 | bis | 19   | % Kobalt    |
|   | 0  | bis | 2    | % Wolfram   |
|   | 0  | bis | 4    | % Molybdän  |
| 5 | 0  | bis | 1,5  | % Tantal    |
|   | 0  | bis | 1    | % Niob      |
|   | 1  | bis | 3    | % Aluminium |
|   | 2  | bis | 4    | % Titan     |
|   | 0  | bis | 0,75 | % Hafnium   |
- 10 wahlweise geringe Anteile von Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel.  
Zusammensetzungen dieser Art sind als Gusslegierungen unter den Bezeichnungen GTD222, IN939, IN6203 und Udimet 500 bekannt.
- 15 Eine weitere Alternative für das Substrat des Bauteils ist folgende Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent):
- |    |      |     |      |             |
|----|------|-----|------|-------------|
|    | 0,07 | bis | 0,1% | Kohlenstoff |
|    | 12   | bis | 16%  | Chrom       |
| 20 | 8    | bis | 10%  | Kobalt      |
|    | 1,5  | bis | 2%   | Molybdän    |
|    | 2,5  | bis | 4%   | Wolfram     |
|    | 1,5  | bis | 5%   | Tantal      |
|    | 0    | bis | 1%   | Niob        |
| 25 | 3    | bis | 4%   | Aluminium   |
|    | 3,5  | bis | 5%   | Titan       |
|    | 0    | bis | 0,1% | Zirkon      |
|    | 0    | bis | 1%   | Hafnium     |
- wahlweise ein geringer Anteil von Bor, Rest Nickel.
- 30 Zusammensetzungen dieser Art sind als Gusslegierungen PWA1483SX, IN738LC, GTD111, IN792CC und IN792DS bekannt; als besonders bevorzugt wird der Werkstoff IN738LC angesehen.
- 35 Als weitere Alternative für das Substrat des Bauteils wird folgende Zusammensetzung angesehen (Angaben in

Gewichtsprozent):

etwa 0,25 % Kohlenstoff

	24	bis	30	% Chrom .
5	10	bis	11	% Nickel
	7	bis	8	% Wolfram
	0	bis	4	% Tantal
	0	bis	0,3	% Aluminium
	0	bis	0,3	% Titan
10	0	bis	0,6	% Zirkon

wahlweise ein geringer Anteil von Bor, Rest Kobalt.

Solche Zusammensetzungen sind bekannt als Gusslegierungen unter den Bezeichnungen FSX414, X45, ECY768 und MAR-M-509.

15 Die Dicke der Schutzschicht auf dem Bauteil wird vorzugsweise auf einen Wert zwischen etwa 100µm und 300µm bemessen.

Die Schutzschicht eignet sich besonders zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation, während das Bauteil  
20 bei einer Materialtemperatur um etwa 950° C, bei Flugturbinen auch um etwa 1100° C, mit einem Rauchgas beaufschlagt wird.

Die Schutzschicht gemäß der Erfindung ist damit besonders  
25 qualifiziert zum Schutz eines Bauteils einer Gasturbine, insbesondere einer Leitschaufel, Laufschaufel oder anderen Komponente, die mit heißem Gas vor oder in der Turbine der Gasturbine beaufschlagt wird.

Die Schicht kann als overlay (Schutzschicht ist die äußere  
30 Schicht oder als Bondcoat (Schutzschicht ist eine Zwischenschicht) verwendet werden.

Figur 1 zeigt als ein Bauteil ein Schichtsystem 1.

35 Das Schichtsystem 1 besteht aus einem Substrat 4.

Das Substrat 4 kann metallisch und/oder keramisch sein. Insbesondere bei Turbinenbauteilen, wie z.B. Turbinenlauf- 120

(Fig. 2) oder -leitschaufeln 130 (Fig. 3, 5), Brennkammerauskleidungen 155 (Fig. 4) sowie anderen Gehäuseteilen einer Dampf- oder Gasturbine 100 (Fig. 5), besteht das Substrat 4 aus einer nickel-, kobalt- oder eisenbasierten Superlegierung.

Auf dem Substrat 4 ist die erfindungsgemäße Schutzschicht 7 vorhanden.

Vorzugsweise wird diese Schutzschicht 7 durch LPPS (low pressure plasma spraying) aufgebracht.

Diese kann als äußere Schicht oder Zwischenschicht verwendet werden.

Im letzteren Fall ist auf der Schutzschicht 7 eine keramische Wärmedämmschicht 10 vorhanden.

Die Schicht 7 kann auf neu hergestellte Bauteile und wiederaufgearbeitete Bauteile aus dem Refurbishment aufgebracht werden.

Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Bauteile nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schichten (Wärmedämmschicht) getrennt werden und Korrosions- und Oxidationsprodukte entfernt werden, beispielsweise durch eine Säurebehandlung (Säurestrippen). Gegebenenfalls müssen noch Risse repariert werden. Danach kann ein solches Bauteil wieder beschichtet werden, da das Substrat 13 sehr teuer ist.

Figur 2 zeigt Versuchsergebnisse von Belastungsproben, die zyklischen Belastungen unterzogen wurden.

Dabei werden die Proben einer bestimmten mechanischen, zyklischen Belastung (Schwingungsbelastung) und zyklischen Temperaturbelastungen ausgesetzt (TMF-Versuche).

Die Figur 2 zeigt die Versuchsergebnisse für eine Probe mit einer Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Anmeldung (Anmeldung) und Versuchsergebnisse für eine Schicht gemäß des Standes der Technik (StdT), die eine Zusammensetzung gemäß der Patente US 5,154,885, US 5,273,712 oder US 5,268,238 aufweist.

Die Versuche wurden dehnungskontrolliert mit 0.51% Dehnung durchgeführt.

Die Schichten wurden aufgetragen auf ein Substrat mit der  
5 Bezeichnung PWA1484 (Pratt&Whitney alloy).

Aufgetragen ist in der Figur 2 die horizontal gemessene Risslänge gegenüber der Anzahl der Zyklen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht nach dem Stand  
10 der Technik schon bei 700 Zyklen Risse aufweist, die sehr viel schneller wachsen als bei einer Schicht gemäß der Anmeldung.

Bei der Schicht gemäß der Anmeldung treten erst unterhalb von 900 Zyklen Risse auf, die außerdem noch sehr viel kleiner  
15 sind als die bei der Schicht gemäß Stand der Technik. Auch das Risswachstum über die Anzahl der Zyklen ist deutlich geringer.

Dies zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Schicht.

20

Die Figur 3 zeigt beispielhaft eine Gasturbine 100 in einem Längsteilschnitt.

Die Gasturbine 100 weist im Inneren einen um eine Rotationsachse 102 drehgelagerten Rotor 103 auf, der auch als  
25 Turbinenläufer bezeichnet wird.

Entlang des Rotors 103 folgen aufeinander ein Ansauggehäuse 104, ein Verdichter 105, eine beispielsweise torusartige Brennkammer 110, insbesondere Ringbrennkammer 106, mit mehreren koaxial angeordneten Brennern 107, eine Turbine 108  
30 und das Abgasgehäuse 109.

Die Ringbrennkammer 106 kommuniziert mit einem beispielsweise ringförmigen Heißgaskanal 111. Dort bilden beispielsweise vier hintereinandergeschaltete Turbinenstufen 112 die Turbine 108.

35 Jede Turbinenstufe 112 ist aus zwei Schaufelringen gebildet. In Strömungsrichtung eines Arbeitsmediums 113 gesehen folgt

im Heißgaskanal 111 einer Leitschaufelreihe 115 eine aus Laufschaufeln 120 gebildete Reihe 125.

Die Leitschaufeln 130 sind dabei an einem Innengehäuse 138 eines Stators 143 befestigt, wohingegen die Laufschaufeln 120 einer Reihe 125 bspw. mittels einer Turbinenscheibe 133 am Rotor 103 angebracht sind. An dem Rotor 103 angekoppelt ist ein Generator oder eine Arbeitsmaschine (nicht dargestellt).

Während des Betriebes der Gasturbine 100 wird vom Verdichter 105 durch das Ansauggehäuse 104 Luft 135 angesaugt und verdichtet. Die am turbinenseitigen Ende des Verdichters 105 bereitgestellte verdichtete Luft wird zu den Brennern 107 geführt und dort mit einem Brennmittel vermischt. Das Gemisch wird dann unter Bildung des Arbeitsmediums 113 in der Brennkammer 110 verbrannt.

Von dort aus strömt das Arbeitsmedium 113 entlang des Heißgaskanals 111 vorbei an den Leitschaufeln 130 und den Laufschaufeln 120. An den Laufschaufeln 120 entspannt sich das Arbeitsmedium 113 impulsübertragend, so dass die Laufschaufeln 120 den Rotor 103 antreiben und dieser die an ihn angekoppelte Arbeitsmaschine.

Die dem heißen Arbeitsmedium 113 ausgesetzten Bauteile unterliegen während des Betriebes der Gasturbine 100 thermischen Belastungen. Die Leitschaufeln 130 und Laufschaufeln 120 der in Strömungsrichtung des Arbeitsmediums 113 gesehen ersten Turbinenstufe 112 werden neben den die Ringbrennkammer 106 auskleidenden Hitzeschildsteinen am meisten thermisch belastet.

Um den dort herrschenden Temperaturen standzuhalten, werden diese mittels eines Kühlmittels gekühlt.

Ebenso können die Substrate eine gerichtete Struktur aufweisen, d.h. sie sind einkristallin (SX-Struktur) oder weisen nur längsgerichtete Körner auf (DS-Struktur).

Als Material werden eisen-, nickel- oder kobaltbasierte Superlegierungen verwendet.

Beispielsweise werden Superlegierungen verwendet, wie sie aus der EP 1204776, EP 1306454, EP 1319729, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt sind. Diese Schriften bezüglich der Zusammensetzung der Superlegierungen und deren Vorteile sind  
5 Teil der Offenbarung.

Die Schaufeln 120, 130 weisen erfindungsgemäße Schutzschichten 7 gegen Korrosion und Korrosion auf (MCrAlX; M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt  
10 (Co), Nickel (Ni), X steht für Yttrium (Y), Silizium (Si) und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden) und/oder Wärme durch eine Wärmedämmschicht aufweisen. Die Wärmedämmschicht besteht beispielsweise  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_4-ZrO_2$ , d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch  
15 Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid. Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

20 Die Leitschaufel 130 weist einen dem Innengehäuse 138 der Turbine 108 zugewandten Leitschaufelfuß (hier nicht dargestellt) und einen dem Leitschaufelfuß gegenüberliegenden Leitschaufelkopf auf. Der Leitschaufelkopf ist dem Rotor 103 zugewandt und an einem Befestigungsring 140 des Stators 143  
25 festgelegt.

Die Figur 4 zeigt eine Brennkammer 110 einer Gasturbine, die ein Schichtsystem 1 aufweisen kann.

30 Die Brennkammer 110 ist beispielsweise als so genannte Ringbrennkammer ausgestaltet, bei der eine Vielzahl von in Umfangsrichtung um die Turbinenwelle 103 herum angeordneten Brennern 102 in einen gemeinsamen Brennkammerraum münden. Dazu ist die Brennkammer 110 in ihrer Gesamtheit als  
35 ringförmige Struktur ausgestaltet, die um die Turbinenwelle 103 herum positioniert ist.

Zur Erzielung eines vergleichsweise hohen Wirkungsgrades ist die Brennkammer 110 für eine vergleichsweise hohe Temperatur des Arbeitsmediums M von etwa 1000°C bis 1600°C ausgelegt. Um auch bei diesen, für die Materialien ungünstigen Betriebs-  
5 parametern eine vergleichsweise lange Betriebsdauer zu ermöglichen, ist die Brennkammerwand 153 auf ihrer dem Arbeitsmedium M zugewandten Seite mit einer aus Hitzeschildelementen 155 gebildeten Innenauskleidung versehen. Jedes Hitzeschildelement 155 ist arbeitsmediumsseitig mit einer besonders hit-  
10 zebeständigen Schutzschicht ausgestattet oder aus hochtemperaturbeständigem Material gefertigt und weist die Schutzschicht 7 gemäss Figur 1 auf.  
Aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren der Brennkammer 110 ist zudem für die Hitzeschildelemente 155 bzw. für deren  
15 Halteelemente ein Kühlsystem vorgesehen.

Die Materialien der Brennkammerwand und deren Beschichtungen können ähnlich der Turbinenschaufeln 120, 130 sein.

20 Die Brennkammer 110 ist insbesondere für eine Detektion von Verlusten der Hitzeschildelemente 155 ausgelegt. Dazu sind zwischen der Brennkammerwand 153 und den Hitzeschildelementen 155 eine Anzahl von Temperatursensoren 158 positioniert.

25 Figur 5 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Schaufel 120, 130, die ein Schichtsystem 1 mit der erfindungsgemäßen Schutzschicht 7 aufweist.  
Die Schaufel 120, 130 erstreckt sich entlang einer Längsachse  
30 121.  
Die Schaufel 120, 130 weist entlang der Längsachse 121 aufeinander folgend einen Befestigungsbereich 400, eine daran angrenzende Schaufelplattform 403 sowie einen Schaufelblattbereich 406 auf. Insbesondere im  
35 Schaufelblattbereich 406 ist die Schutzschicht 7 oder ein Schichtsystem 1 gemäss Figur 1 ausgebildet.

Im Befestigungsbereich 400 ist ein Schaufelfuß 183 gebildet, der zur Befestigung der Laufschaufeln 120, 130 an der Welle dient. Der Schaufelfuß 183 ist als Hammerkopf ausgestaltet. Andere Ausgestaltungen, beispielsweise als Tannenbaum- oder  
5 Schwalbenschwanzfuß sind möglich. Bei herkömmlichen Schaufeln 120, 130 werden in allen Bereichen 400, 403, 406 der Laufschaufel 120, 130 massive metallische Werkstoffe verwendet. Die Laufschaufel 120, 130 kann hierbei durch ein Gussverfahren, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein  
10 Fräsverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.



## Patentansprüche

1. Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion  
und Oxidation bei hohen Temperaturen,  
5 die aus folgenden Elementen zusammengesetzt ist  
(Angaben in Gewichtsprozent):  
0,5 bis 2% Rhenium,  
15 bis 21% Chrom,  
24 bis 26% Kobalt,  
10 9 bis 11,5% Aluminium  
0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein  
äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und  
die Elemente der Seltenen Erden,  
0,0 bis 1% Ruthenium,  
15 Rest Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.
2. Schutzschicht nach Anspruch 1,  
enthaltend  
20 1 bis 1.8 % Rhenium  
16 bis 18 % Chrom  
9,5 bis 11 % Aluminium  
0,3 bis 0,5% Yttrium und/oder ein äquivalentes  
Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente  
25 der Seltenen Erden.
3. Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2,  
enthaltend  
30 1,5% Rhenium  
17% Chrom  
25% Kobalt  
10% Aluminium  
0,4% Yttrium und/oder ein äquivalentes Metall aus der  
35 Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen  
Erden.

4. Schutzschicht nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
die maximal 6 vol% Chrom-Rhenium-Ausscheidungen enthält.
5. Schutzschicht nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4,  
5 auf der eine Wärmedämmschicht aufgebracht ist.
6. Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine,  
das zum Schutz gegen Korrosion und Oxidation bei hohen  
10 Temperaturen eine Schutzschicht nach einem oder mehreren  
der Ansprüche 1 bis 4 aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht nach  
15 Anspruch 1 durch Verwendung von Pulver,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
  
das Pulver, das verwendet wird, einen Anteil von  
Spurenelementen  $< 0,5\%$  aufweist.  
20
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
  
25 der Kohlenstoffgehalt des Pulvers  $< 250\text{ppm}$ . ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
30  
  
der Sauerstoffgehalt des Pulvers  $< 400\text{ppm}$ . ist.
10. Verfahren nach Anspruch 7, 8 oder 9,  
35  
  
dadurch gekennzeichnet, dass  
  
der Stickstoffgehalt des Pulvers  $< 100\text{ ppm}$ . ist.

11. Verfahren nach Anspruch 7, 8, 9 oder 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 der Wasserstoffgehalt des Pulvers < 50ppm. beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 das Pulver gespritzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 das Pulver verdampft wird.

1 / 4

FIG 1

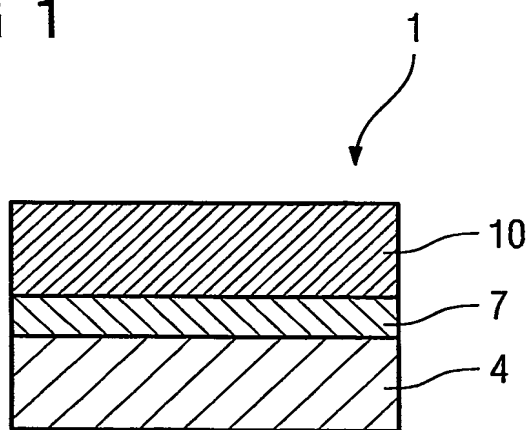


FIG 2

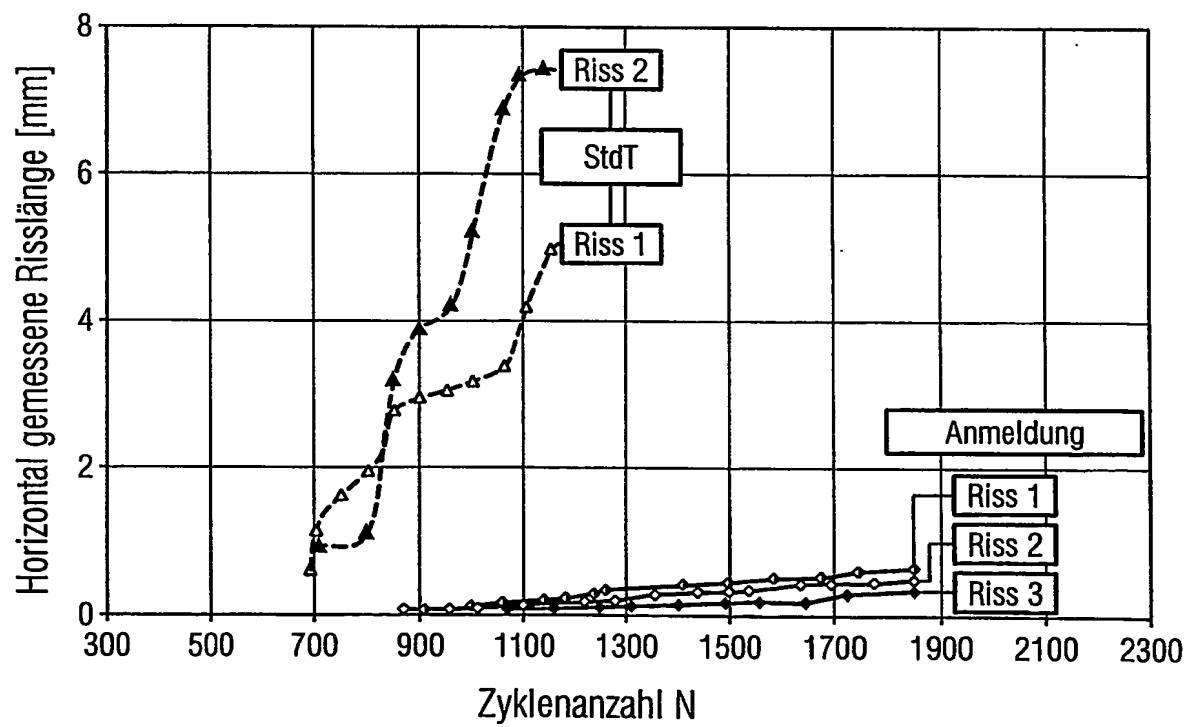
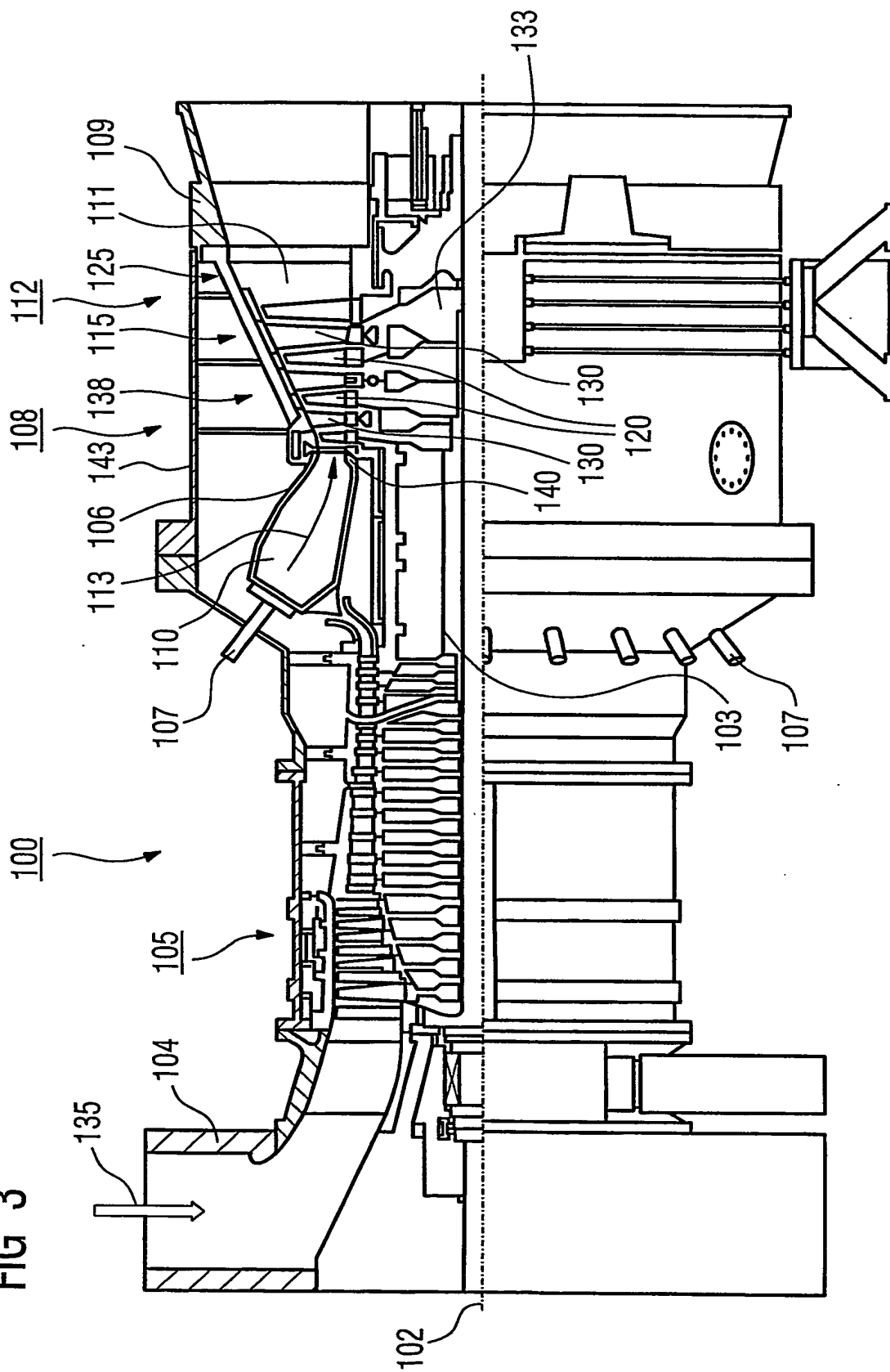


FIG 3



3 / 4

FIG 4

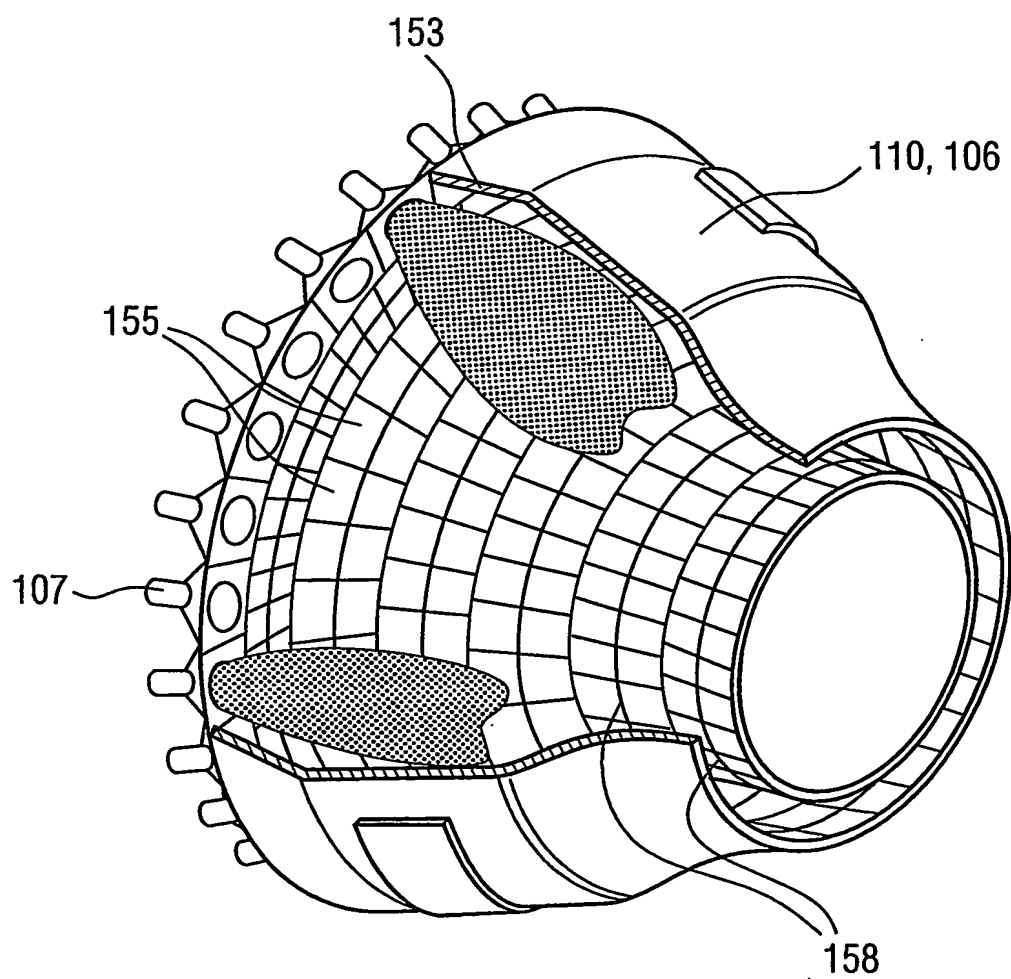
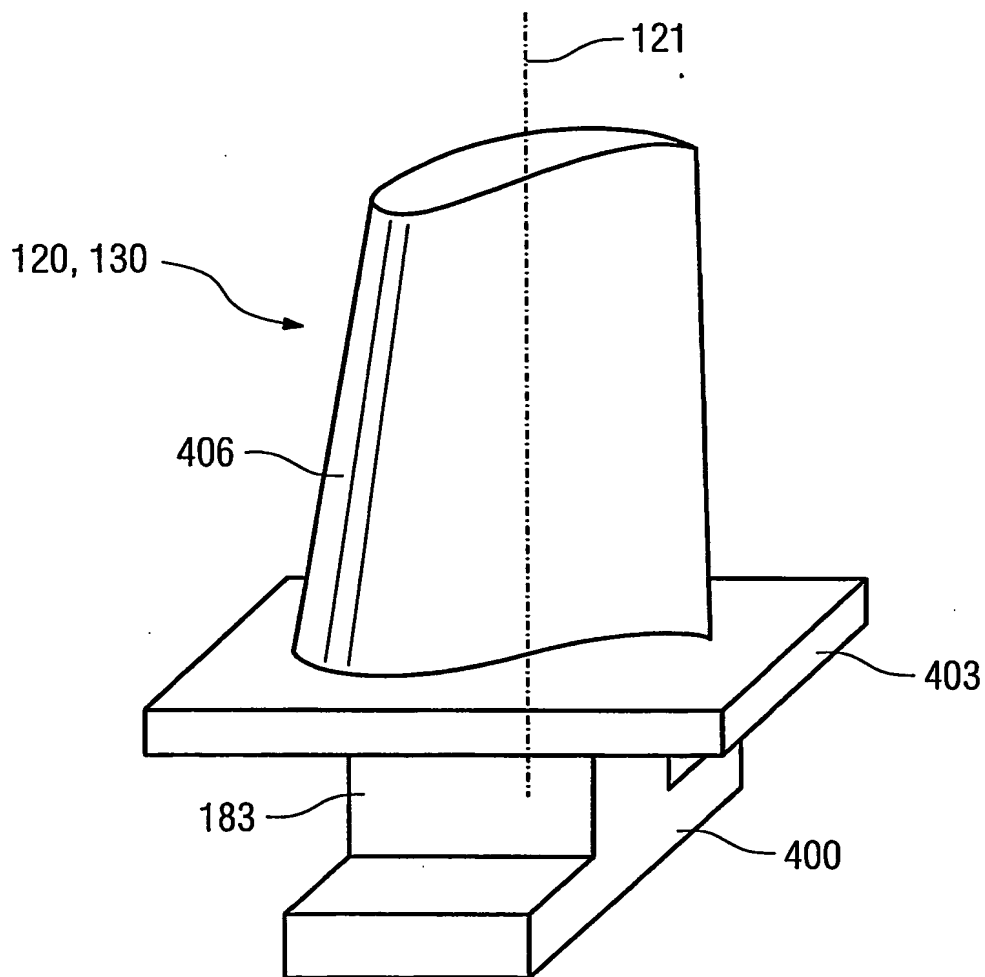


FIG 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/010025

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C23C30/00 C23C14/16 F01D5/28 C23C24/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C F01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 306 454 A (SIEMENS AG) 2 May 2003 (2003-05-02) cited in the application column 5, line 33 - line 49; claims 1-3 -----	1-6
A	US 5 273 712 A (CZECH NORBERT ET AL) 28 December 1993 (1993-12-28) cited in the application claims 1,2,5,9-11,14 -----	1-6
A	US 6 346 134 B1 (LAPIERRE KERRY ET AL) 12 February 2002 (2002-02-12) column 1, line 7 - line 27 column 2, line 50 - line 69 -----	1-6
X	----- -/--	7,12,13
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">21 December 2004</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">21/01/2005</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Teppo, K-M</div>



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010025

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 280 857 B1 (TOENNES CHRISTOPH ET AL)	1-6
X	28 August 2001 (2001-08-28) column 5, line 47 - line 53; claims 1-3; tables 1,2B column 2, line 62 - line 67 -----	7,12,13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010025

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1306454	A	02-05-2003	EP 1306454 A1	02-05-2003
			DE 50104022 D1	11-11-2004
			JP 2003201533 A	18-07-2003
			US 2003207151 A1	06-11-2003
			US 2004180233 A1	16-09-2004
US 5273712	A	28-12-1993	DE 3926479 A1	14-02-1991
			US 5268238 A	07-12-1993
			DE 59010817 D1	30-04-1998
			EP 0412397 A1	13-02-1991
			JP 3120327 A	22-05-1991
			JP 3305709 B2	24-07-2002
			US 5154885 A	13-10-1992
US 6346134	B1	12-02-2002	CA 2401970 A1	04-10-2001
			DE 60106220 D1	11-11-2004
			EP 1272301 A1	08-01-2003
			JP 2004501275 T	15-01-2004
			WO 0172455 A1	04-10-2001
			US 2002194956 A1	26-12-2002
US 6280857	B1	28-08-2001	WO 9923279 A1	14-05-1999
			AU 5314898 A	24-05-1999
			EP 0948667 A1	13-10-1999
			JP 2001507758 T	12-06-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010025

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C30/00 C23C14/16 F01D5/28 C23C24/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C F01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 306 454 A (SIEMENS AG) 2. Mai 2003 (2003-05-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 33 - Zeile 49; Ansprüche 1-3	1-6
A	US 5 273 712 A (CZECH NORBERT ET AL) 28. Dezember 1993 (1993-12-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,5,9-11,14	1-6
A	US 6 346 134 B1 (LAPIERRE KERRY ET AL) 12. Februar 2002 (2002-02-12)	1-6
X	Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 27 Spalte 2, Zeile 50 - Zeile 69	7,12,13
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Teppo, K-M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/010025

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 280 857 B1 (TOENNES CHRISTOPH ET AL) 28. August 2001 (2001-08-28)	1-6
X	Spalte 5, Zeile 47 - Zeile 53; Ansprüche 1-3; Tabellen 1,2B Spalte 2, Zeile 62 - Zeile 67 -----	7,12,13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010025

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1306454	A	02-05-2003	EP 1306454 A1 02-05-2003
		DE 50104022 D1 11-11-2004	
		JP 2003201533 A 18-07-2003	
		US 2003207151 A1 06-11-2003	
		US 2004180233 A1 16-09-2004	
US 5273712	A	28-12-1993	DE 3926479 A1 14-02-1991
		US 5268238 A 07-12-1993	
		DE 59010817 D1 30-04-1998	
		EP 0412397 A1 13-02-1991	
		JP 3120327 A 22-05-1991	
		JP 3305709 B2 24-07-2002	
		US 5154885 A 13-10-1992	
US 6346134	B1	12-02-2002	CA 2401970 A1 04-10-2001
		DE 60106220 D1 11-11-2004	
		EP 1272301 A1 08-01-2003	
		JP 2004501275 T 15-01-2004	
		WO 0172455 A1 04-10-2001	
		US 2002194956 A1 26-12-2002	
US 6280857	B1	28-08-2001	WO 9923279 A1 14-05-1999
		AU 5314898 A 24-05-1999	
		EP 0948667 A1 13-10-1999	
		JP 2001507758 T 12-06-2001	